

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129431

(P2000-129431A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーコード (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 2 9
C 0 4 B 35/64		C 0 4 B 35/64	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-304251

(22) 出願日 平成10年10月26日(1998.10.26)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 水野 睦久

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 水野 雅夫

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100087828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

Pターム(参考) 4K029 BA50 BC09 DC00 DC05 DC12

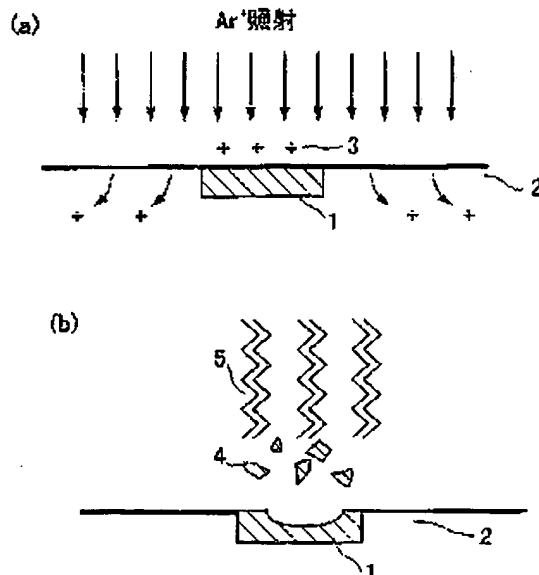
DC39

(54) 【発明の名称】 インジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲット及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スパッタリング成膜中に異常放電（アーキング）が発生せず、良好な膜特性を付与する蒸着ターゲットを提供すること及び該蒸着ターゲットを効率的に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 インジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットにおいて、該ゲルマニウムの含有量をゲルマニウム量とインジウム量の合計量に対して2～12原子%の範囲とし、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径を30ミクロン以下とする。またインジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットの製造方法において、ゲルマニウムとインジウムとをゲルマニウムが両元素の合計量に対して2～12原子%の範囲となるよう混合・攪拌して混合物を製造し、該混合物を900～1400℃の温度範囲で焼結する。



Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットであって、

該ゲルマニウムの含有量が、ゲルマニウム量とインジウム量の合計量に対して2～12原子%の範囲であり、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径が30ミクロン以下であることを特徴とするインジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲット。

【請求項2】 ゲルマニウムとインジウムとをゲルマニウムが両元素の合計量に対して2～12原子%の範囲となるよう混合・攪拌して混合物を製造し、該混合物を900～1400℃の温度範囲で焼結することを特徴とするインジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インジウム-ゲルマニウム（以下、「IGO」と記すことがある）系蒸着ターゲットに関し、より詳細には液晶画面などに使用される透明導電膜の材料などとして用いられ、スパッタリング成膜中の異常放電（アーキング）が発生することがなく均質な膜を形成することができる蒸着ターゲットに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶画面やエレクトロルミネッセンスなどの表示デバイスに用いられる透明電極膜は、酸化インジウム（ $\text{In}_2\text{O}_3$ ）にスズ（Sn）を添加したもの（「ITO」と記すことがある）を蒸着基材として、スパッタリングや電子ビーム蒸着などの方法により形成される。しかしITOの焼結性が悪いと、プラズマや電子ビームなどの外部衝撃によりITOの一部が飛散し電極膜中に混入するという不具合が生じることがあった。

【0003】そこで上記不具合を解消するため、例えば特開昭61-136954号公報では、インジウム、酸素、ケイ素及び/又はゲルマニウムを必須の構成原子として含有する酸化インジウム系焼結体をスパッタリングターゲットとしても使用することが提案されている。

【0004】上記酸化インジウム系焼結体をスパッタリングターゲットとして使用することによりプラズマや電子ビームによる衝撃破壊はある程度抑制されるものの、スパッタリング成膜中に異常放電（アーキング）が発生し、ターゲット材が成膜中に混入し、電気抵抗や可視光透過性などの膜特性の劣化を引き起こすことがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、スパッタリング成膜中に異常放電（アーキング）が発生せず、良好な膜特性を付与する蒸着ターゲットを提供することをその目的とする。

【0006】また本発明は上記蒸着ターゲットを効率的に製造する方法を提供することをその目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、インジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットであって、該ゲルマニウムの含有量が、ゲルマニウム量とインジウム量の合計量に対して2～12原子%の範囲であり、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径が30ミクロン以下であることを特徴とするインジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットが提供される。

【0008】また本発明によれば、ゲルマニウムとインジウムとをゲルマニウムが両元素の合計量に対して2～12原子%の範囲となるよう混合・攪拌して混合物を製造し、該混合物を900～1400℃の温度範囲で焼結することを特徴とするインジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットの製造方法が提供される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明者等は、インジウム、ゲルマニウムを主体とする蒸着ターゲットを用いて、スパッタリング中に発生するアーキング現象について種々実験・検討を行った結果、アーキング現象の主原因はIGO系蒸着ターゲット面内に存在するゲルマニウム固溶酸化物相のマトリックス相とインジウム-ゲルマニウム複合酸化物相との電気抵抗の違いであることを突き止めた。アルゴンプラズマを用いたスパッタリング法による蒸着処理を例にとれば、図1を参照して、プラス帯電を帯びたアルゴンイオンがIGO系蒸着ターゲット表面に照射されると、相対的に電気抵抗の低いゲルマニウム固溶酸化物インジウムのマトリックス相2では、該ターゲット中に電荷3が流れ込むが、相対的に電気抵抗の高いインジウム-ゲルマニウム複合酸化物相1では、該ターゲット中に電荷が流れ込まず当該酸化物相1に電荷3が蓄積され、あたかも誘電体のとき作用をする（図1（a））。アルゴンイオンの照射がなお継続して行われると、当該酸化物相1の蓄積電荷量が増加し電気的に不安定な状態となり、そして当該酸化物相の蓄積限界をいつに超えるとアーキング5が発生し、これにより当該酸化物相1のフレーク4が辺りに散らばり、形成膜中に混入する不具合が生じるのである（図1（b））。

【0010】アーキング現象の上記発生原因から、本発明の蒸着ターゲットでは、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径が30ミクロン以下としている。より好ましい平均結晶粒径は10ミクロン以下である。また平均結晶粒径の好ましい下限値は0.1ミクロンである。すなわち、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の上記電荷蓄積は、アルゴン照射によって注入される電荷量と当該酸化物相表面からゲルマニウム固溶酸化物インジウムのマトリックス相へ流出する電荷量との差によって生じるものであるから、当該酸化物相の粒径が小さくなるほど比表面積が大きくなって、当該酸化物相からゲルマニウム固溶酸化物インジウムのマトリックス相へ流出する電荷量が増加する結果、当該酸化物相に電荷

が蓄積されずアーキング現象は抑制されるのである。粒径と比表面積との間には、一般に下記式の関係が成立することが知られている。かかる式からも、酸化物相の粒径 $d$ が小さくなるほど比表面積は大きくなることが解る。

$1/d = \text{比表面積} / \text{体積}$

【0011】蒸着ターゲット中に存在するインジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径を30ミクロン以下とすれば、当該酸化物相の比表面積が大きくなるため、照射された電荷は当該酸化物相に蓄積されることがなくゲルマニウム固溶酸化物インジウムのマトリックス相へ流出しアーキング現象は起こらない。なお本発明の平均結晶粒径は、光学顕微鏡を用い200ミクロン×200ミクロンの視野10カ所において、画像解析装置(MEDIA CYBERNETICS社製のソフト「IMAGE-PRO PLUS」)で処理して算出した円相当径である。

【0012】また本発明の蒸着ターゲットの大きな特徴は、ゲルマニウムの含有量が、ゲルマニウム量とインジウム量の合計量に対して2～12原子%の範囲とする点にある。好ましい含有量は、3.0～8.0原子%の範囲であり、より好ましくは5.0～7.0原子%の範囲である。ゲルマニウムの含有量が2原子%未満の場合、スパッタリングにより成膜した透明導電膜中のゲルマニウムによるキャリア電子放出に起因する電気抵抗率の低下が充分でなく高電気抵抗膜となってしまうという不具合が生じ、他方含有量が12原子%を超える場合、容易に非晶質な膜が得られるが、可視光透過率が80%未満と色ざいた膜になってしまうという不具合が生じる。

【0013】本発明の蒸着ターゲット組成は、ゲルマニウム、インジウム、酸素が主たる構成元素であるが、本発明の効果を害しない範囲においてその他にスズ、亜鉛、ケイ素、アルミニウム、チタン等を含んでいてもよい。

【0014】本発明の蒸着ターゲットの製造方法には、特に限定はないが、後述する本願請求項2に係る製造方法が好ましい。以下本願請求項2の製造方法について説明する。まずゲルマニウムとインジウムとをゲルマニウムが両元素の合計量に対して2～12原子%の範囲となるように混合・攪拌を行い混合物を製造する。

【0015】混合・攪拌に使用する装置としては、これまで公知の混合機を使用することができ、例えばボールミル、アトライタ、ロッドミル、ダブルコーンブレンダ、V型混合機、リボン型混合機などを使用することができる。混合・攪拌時間は、混合材料の種類や量、混合・攪拌機の種類などによって異なり、ゲルマニウムとインジウムが均一混合するよう予備実験結果などから適宜定めればよい。

【0016】均一混合された混合物は、加圧成形した後、900～1,400℃の温度範囲で焼結される。好

ましい焼結温度範囲は1,000～1,350℃であり、より好ましい温度範囲は1,200～1,350℃である。焼結温度が900℃未満の場合、酸化インジウムと酸化ゲルマニウムの共晶反応や粉末同士の緻密化反応が起こらないため、焼結体自体の密度が上がり、機械的強度低下による割れや粉末欠落によるパーティクル発生が生じターゲットとして使用することができない。他方、焼結温度が1,400℃を超えると、In-Ge複合酸化物相の結晶粒径が大きくなりすぎ、30ミクロン以上の結晶粒径のものが多数発生してしまう。

【0017】上記混合物を加圧成形する場合には、プレス法、遠心力加圧法、押出し法、冷間静水圧加圧法(CIP)など公知の成形法を使用することができる。後述する焼結をホットプレス焼結法、カプセル熱間静水圧処理(HIP)焼結法で行う場合には加圧成形は必ずしも行う必要はない。室温加圧の場合、圧力は一般に110n/cm<sup>2</sup>以上が必要であり、好ましい上限は510n/cm<sup>2</sup>である。

【0018】本発明で使用する焼結炉としては、従来公知の焼結炉が使用でき、例えば間接加熱式、直接通電加熱式、炭素管抵抗加熱式、高周波加熱式等の電気加熱式焼結炉；ガス加熱式焼結炉；ホットプレス；HIPなどを使用することができる。

【0019】上記焼結時の雰囲気は特に限定はなく、例えば空気雰囲気；酸素と一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、アルゴン、水素、水蒸気などとの混合気体雰囲気；真空中やアルゴン、窒素などの酸素を含有しない雰囲気としてもよく、この中でも空気雰囲気が好ましく、酸素混合気体雰囲気がより好ましい。使用する雰囲気中の酸素分圧を調整することにより蒸着ターゲットの導電性を制御することができる。

【0020】焼結時間としては特に限定はなく、使用する焼結炉や焼結材料などからIn-Ge複合酸化物相の結晶粒径が30ミクロン未満となる範囲で適宜調整すればよい。

【0021】本発明で使用するインジウムとしては、In、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Inの水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩などを使用することができる。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外のインジウムを用いる場合、酸素を含有する雰囲気下での仮焼あるいは焼結の過程で酸化物に変えて焼結体中に取り込んでよい。

【0022】本発明で使用するゲルマニウムとしては、Ge、GeO、GeO<sub>2</sub>、その他、Geの水酸化物、塩化物などを使用することができる。インジウムの場合と同様に、酸化物以外のゲルマニウムを用いる場合は、酸素を含有する雰囲気下での仮焼あるいは焼結の過程で酸化物に変えて焼結体中に取り込んでよい。

【0023】また本発明の蒸着ターゲットの出発原料としてIn-GeあるいはIn-Ge複合酸化物を使用してもよい。

【0024】本発明のインジウム-ゲルマニウム系蒸着ターゲットは、いずれのスパッタ成膜法にも使用することができ、例えば2極スパッタ方式、3極/4極スパッタ方式マグネトロンスパッタ方式などのプラズマ方式；イオンビームスパッタ方式、電子サイクロトロン共鳴スパッタ方式などのビーム方式に用いることができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。実施例中で「部」、「%」は、特に断りのない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。

【0026】実施例1

酸化インジウム粉末95.4部と酸化ゲルマニウム粉末4.6部をボールミルに投入し、回転数60rpmで24時間混合攪拌し混合物を作製した。つぎに1ton/cm<sup>2</sup>の金型プレス成形機を用いて、直径150mm×厚さ10mmのサンプル成形体を作製した。酸素雰囲気

に置換した抵抗加熱炉に該サンプル成形体を入れ、温度\*

\*1,000℃で2時間焼結を行いターゲットを製造し、下記項目の評価を行った。結果を表1に示す。

【0027】(アーキング)スパッタリング装置(島津製作所製)に蒸着ターゲットを装着し、スパッタガスとしてAr2.0%O<sub>2</sub>を使用し、ガス圧2mTorr、出力500Wで10分間DCマグネトロンスパッタリング処理を行い、アーキングの発生回数をノイズ測定機により測定した。また測定終了直前にガラス基板上に厚さ1,500オングストロームの膜を形成させ、該膜の電気抵抗を測定した。

【0028】実施例2～7及び比較例1～6

酸化インジウム粉末と酸化ゲルマニウム粉末の混合比率及び焼結温度を表1の条件に変えた以外は実施例1と同様にしてターゲットを作製し、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	焼結温度 (℃)	Ge/(Ge+In)	In-Ge複合酸化物相の 平均結晶粒径(μm)	アーキング回数	膜電気抵抗 (10 <sup>-4</sup> Ωcm)
実施例1	1,000	10	2.2	0	10.2
実施例2	1,100	2	2.8	0	9.3
実施例3	1,200	6	4.5	0	1.8
実施例4	1,200	8	4.7	0	2.1
実施例5	1,300	4	7.2	0	2.8
実施例6	1,400	3	16.3	1	4.6
実施例7	1,400	12	17.1	2	13.8
比較例1	1,450	2	31.6	15	120.0
比較例2	1,500	7	45.3	24	68.5
比較例3	1,500	12	46.4	34	187.1
比較例4	1,550	6	62.8	31	55.2
比較例5	1,600	10	82.3	98	383.3
比較例6	1,600	5	84.8	49	115.8

【0030】ゲルマニウムの含有量が本発明の規定範囲内であり、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径が30ミクロン以下である実施例1～7の蒸着ターゲットでは、成膜中のアーキングは2以下と実用上問題のレベルであり、特に実施例1～5の蒸着ターゲットではアーキングがまったく発生しなかった。また膜電気抵抗も13.8(10<sup>-4</sup>Ωcm)以下と良好な結果が得られた。一方、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径が30ミクロンより大きい比較例1～6の蒸着ターゲットでは15回以上ものアーキングが発生し、また形成された膜の電気抵抗も実施例のものに比べ格段に高い値を示し、実用に耐えないものであった。

【0031】

【発明の効果】本発明のインジウム-ゲルマニウム系蒸

着ターゲットでは、スパッタリング成膜中に異常放電(アーキング)が発生せず、良好な膜特性が付与することができる。また本発明の製造方法によれば、インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相の平均結晶粒径を30ミクロン以下としたターゲットが効率的に製造することができる。

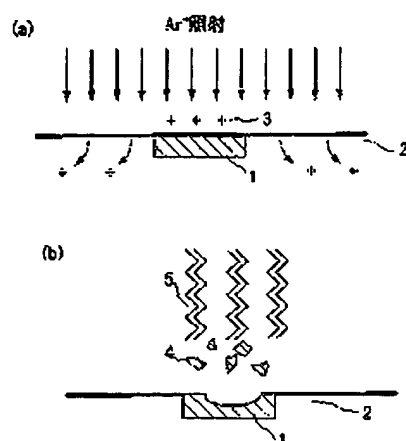
【図面の簡単な説明】

【図1】異常放電(アーキング)の発生機構を示す概説図である。

【符号の説明】

- 1 インジウム-ゲルマニウム複合酸化物相
- 2 ゲルマニウム固溶酸化インジウム相
- 3 電荷
- 4 フレーク
- 5 異常放電(アーキング)

【図1】



Best Available Copy